

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-205130

(43)Date of publication of application : 17.08.1989

(51)Int.Cl.

G02F 1/35
// C07D235/16
C07D263/56
C07D277/30
C07D277/64
C07D339/06

(21)Application number : 63-029623

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1988

(72)Inventor : OKAZAKI MASAKI
KUBODERA SEIICHI

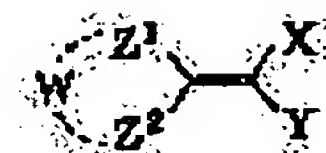
(54) NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an org. nonlinear optical material which exhibits high nonlinear response and has excellent blue light transmittance by using a specific compd.

CONSTITUTION: This optical material is so formed as to consist of the compd. expressed by the formula I. In the formula I, X and Y denote an electron- withdrawing group and may be respectively the same or different; W denotes an atom group necessary for forming a 5- membered ring; Z1 and Z2 denote respective atoms of O, S, Se, and Te or N-R. If either of Z1 and Z2 is O, the other is N-R. R denotes a hydrogen atom or alkyl group. The nonlinear optical material which exhibits the high nonlinear optical responsiveness and has the high transmittance to blue light is thereby obt'd.

(I)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-205130

⑤Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成1年(1989)8月17日
 G 02 F 1/35 3 0 5 7348-2H
 // C 07 D 235/16 6529-4C
 263/56 7624-4C
 277/30 7431-4C
 277/64 7431-4C
 339/06 7822-4C 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑥発明の名称 非線形光学材料

⑦特 願 昭63-29623

⑧出 願 昭63(1988)2月10日

⑨発 明 者 岡 崎 正 樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑨発 明 者 久 保 寺 征 一 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会
社内⑩出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

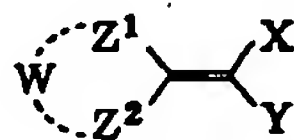
明 細 書

1. 発明の名称 非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)で表わされる化合物からなる
 ことを特徴とする非線形光学材料。

一般式(I)



(式中、XおよびYは電子吸引性基を表わし、
 それぞれが同一でも異つていてもよい。Wは5員
 環を形成するに必要な原子群を表わす。Z¹およ
 びZ²はO、S、Se、Teの各原子又はN-R
 を表わす。但し、Z¹又はZ²のいずれか一方が
 Oの場合、他方はN-Rである。Rは水素原子又
 はアルキル基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は波長変換素子等の非線形光学効果を利用
 する各種素子に用いるに適した非線形光学材料
 に関する。

(従来の技術)

近年、非線形光学効果——レーザー光のような
 強い光電界を与えたときに現われる、分極と電界
 との間の非線形性——を有した材料が注目を集め
 ている。

かかる材料は、一般に非線形光学材料として知
 られており、例えば次のものなどに詳しく記載さ
 れている。“Nonlinear Optical
 Properties of Organic and
 Polymeric Materials” ACS
 SYMPOSIUM SERIES 233、David
 J. Williams 編(American Chemical
 Society、1983年刊)、「有機非線形光学
 材料」加藤政雄、中西八郎監修(シー・エム・シ
 ー社、1985年刊)。

非線形光学材料の用途の1つに、2次の非線形
 効果に基づいた第2高調波発生(SHG)および和
 周波、差周波を用いた波長変換デバイスがある。
 これまで実用上用いられているものは、ニオブ酸
 リチウムに代表される無機質のペロブスカイト類

である。しかし近年になり、電子供与基および電子吸引基を有する π 電子共役系有機化合物は前述の無機質を大きく上回る、非線形光学材料としての諸性能を有していることが知られるようになった。

より高性能の非線形光学材料の形成には、分子状態での非線形感受率の高い化合物を、反転対称性を生じない様に配列させる必要がある。このうちの一つである高い非線形感受率の発現には π 電子共役鎖の長い化合物が有用であることが知られており、前述の文献にも種々記載されているが、それらの化合物においては自明の如く吸収極大波長が長波長化し、例えば青色光の透過率の低下を招き、第二高調波としての青色光の発生に障害となる。このことは、p-ニトロアニリン誘導体においても生じており、第二高調波発生の効率にその波長の透過率の影響が大きいことは、Alain Azéma 他著、Proceedings of SPIE、400巻、New Optical Materials、(1983)186頁第4図より明らかである。

$$\beta = \beta_{add} + \beta_{ct} \quad \text{式(a)}$$

(β_{ct})の和によつて表わされ、しかも β_{ct} の寄与が大きいことが知られている。また、 β_{ct} は式(b)によつて近似的に表わされる。

$$\beta_{ct} = \left(\frac{3e^2 \hbar^2}{2m} \right) \frac{W}{(W^2 - \hbar^2 \omega^2)(W^2 - 4\hbar^2 \omega^2)} f \Delta \mu_{ge} \quad \text{式(b)}$$

(式中、Wは有機化合物の遷移エネルギーを表わし、 $\hbar\omega$ はレーザー光子のエネルギーを表わし、 \hbar は $h/2\pi$ を表わし、 h はプランク定数である。 f は振動子強度を表わし、 $\Delta\mu_{ge}$ は基底状態と励起状態との間の双極子モーメントの差を表わす。)

式(b)から明らかなように、有機化合物の遷移エネルギーが基本波あるいは第二高調波のエネルギーに近づく程、 β_{ct} は大きくなる。従つて、同じ波長に吸収端を有する場合、吸収極大波長がより長波長である程、高効率であることが期待される。

本発明者らは、かかる観点から前記目的を達成すべく鋭意研究努力を重ねた結果、前記の目的が

従つて青色光に対する透過率の高い非線形光学材料の出現が望まれている。従来、ニトロアニリンのベンゼン核の炭素原子を窒素原子などで置き換えることが検討されて来たが必ずしも満足のいく結果は得られていない。

また、本出願人はより優れた方法について、特開昭62-210430号および特開昭62-210432号公報にて開示した。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、更に高い非線形光学応答性を示し、且つ青色光透過性に優れた化合物の出現が求められている。

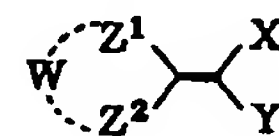
従つて本発明の目的は、高い非線形応答性を示し、且つ青色光透過性に優れた有機非線形光学材料を提供することにある。

(問題を解決するための手段)

電子供与基および電子吸引基を有する π 電子共役系有機化合物においては、分子状態での非線形感受率(β)は式(a)のように、置換基による加成的な項(β_{add})と分子内電荷移動による項

一般式(I)で表わされる化合物を用いることにより達成できることを見出し、本発明を成すに至つた。

一般式(I)



(式中、XおよびYは電子吸引性基を表わし、それぞれが同一でも異つていてもよい。Wは π 員環を形成するに必要な原子群を表わす。Z¹およびZ²はO、S、Se、Teの各原子又はN-Rを表わす。但し、Z¹又はZ²のいずれか一方がOの場合、他方はN-Rである。Rは水素原子又はアルキル基を表わす。)

なお、Wで表わされる原子群は少なくとも π 員環を形成するものであつて、置換基を有していてもよい。Rのアルキル基は置換基によつて置換されていてもよい。XおよびYで表わされる電子吸引性基とは、ハメットの σ_p 値が正の値を有する置換基を指す。

ここで σ_p は、構造活性相関懇話会編「化学の

領域」増刊ノ22号の「薬物の構造活性相関ードラッグデザインと作用機作研究への指針」96～103頁 南江堂社刊やコルビン・ハンシュ (Corwin・Hansch)、アルバード・レオ (Albert・Leo) 著、「サブステイチューアント・コンスタンツ・フォー・コーリレーション・アナリシス・イン・ケミストリー・アンド・バイオロジー」(Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology) 69～161頁 ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons) 社刊に示された値を表わす。σ_pの測定方法は「ケミカル・レビュー」(Chemical Reviews)、第ノ7巻、125～136頁(1935年)に記載されている。

中でも好ましい置換基には、例えばシアノ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、アセチル基が挙げられる。特に、XあるいはYのい

—C=C— であり、特にR⁵とR⁶によりベンゼン環を形成する場合に、前述のσ_pが大きくなり好ましい。

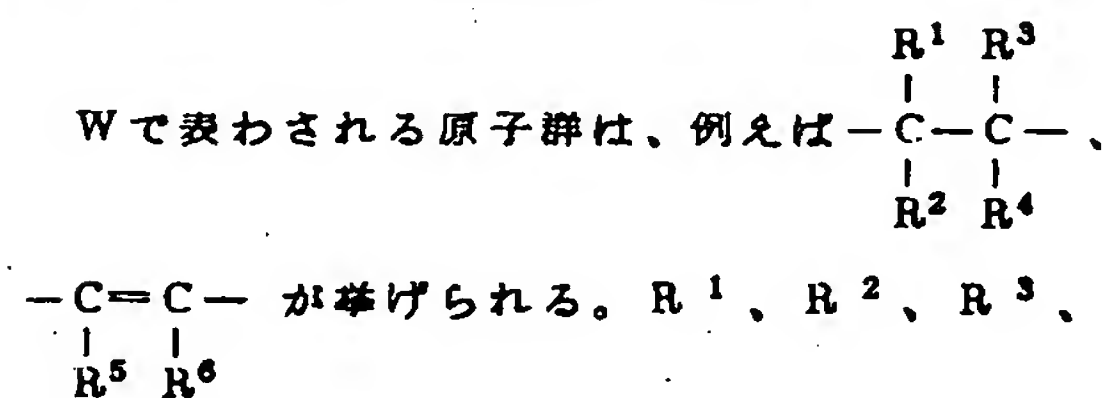
Σ¹およびΣ²はいずれか一方がN-Rであることが好ましく、Rを変化させることにより配列を制御することが可能になる。

Rで表わされるアルキル基は炭素数1～30のものが好ましく、結晶状態で用いる場合には炭素数1～3のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基が挙げられる。またポリマー等にドーブして用いる場合には炭素数4～10のものが好ましく、特に分岐アルキル基が好ましい。いわゆるLB膜として用いる場合には炭素数16～30の直鎖のものが好ましい。

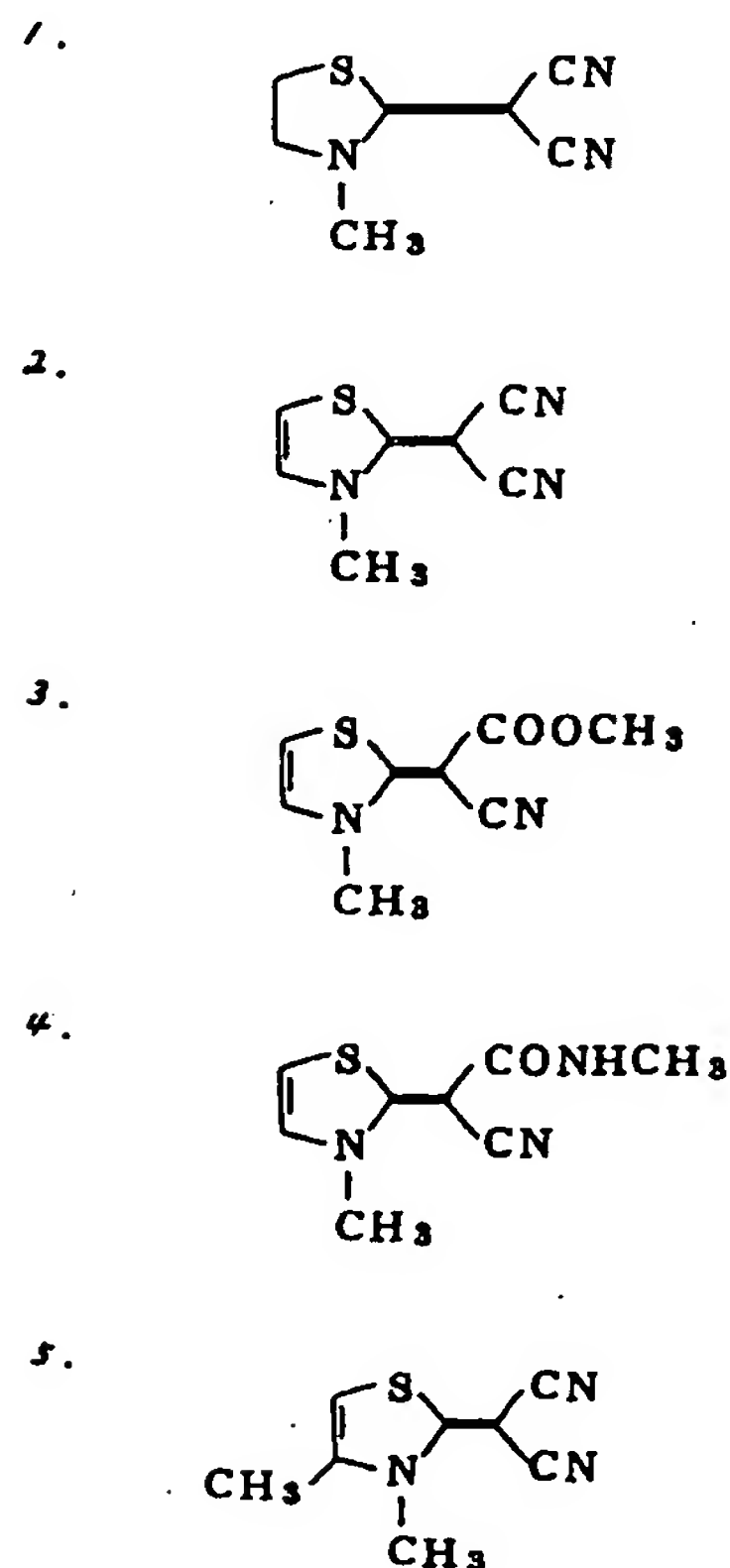
Rで表わされるアルキル基は炭素数1～30のものが好ましく、結晶状態で用いる場合には炭素数1～3のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基が挙げられる。またポリマー等にドーブして用いる場合には炭素数4～10のものが好ましく、特に分岐アルキル基が好ましい。いわゆるLB膜として用いる場合には炭素数16～30の直鎖のものが好ましい。

以下に本発明に用いられる化合物の具体例を示すが、本発明の範囲はこれらだけに限られるものではない。

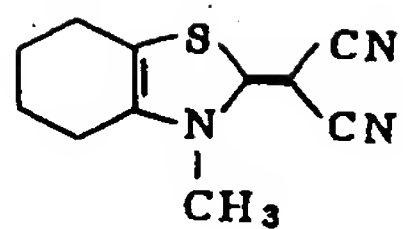
れか一方がシアノ基である場合に吸収極大波長と吸収端の差が小さいので好ましい。



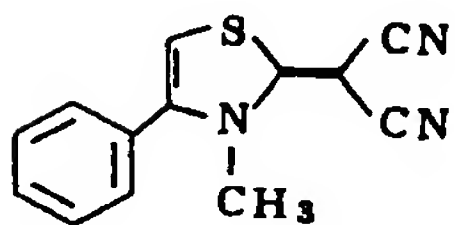
R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ水素原子および置換されていてもよいアルキル基またはアリール基を表わし、例えばメチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、フェニル基、4-クロロフェニル基が挙げられる。また、隣接する位置で環を形成していてもよく、形成される環で例示するならば、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、テトラヒドロフラン環、ジヒドロフラン環、フラン環、チオフェン環、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。これらの環は置換されていてもよく、置換基としては前述のσ_p ≥ 0のものが好ましい。例えば、水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基が挙げられる。またWとして好ましい原子群は



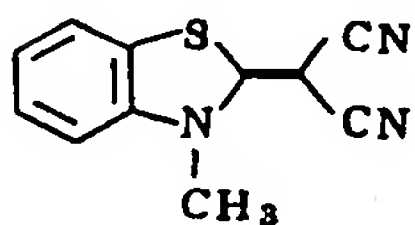
6.



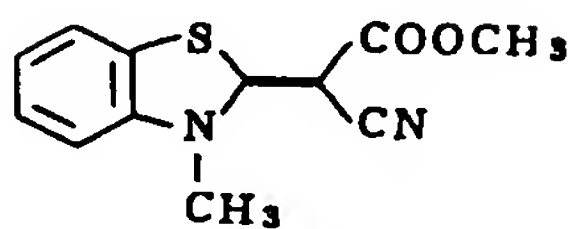
7.



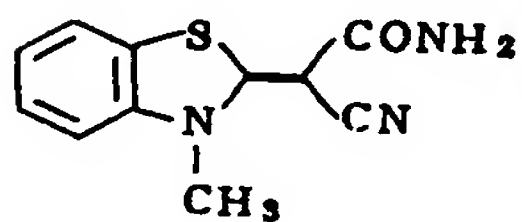
8.



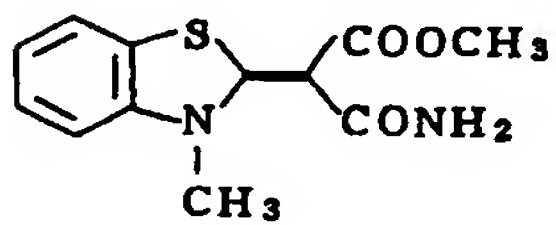
9.



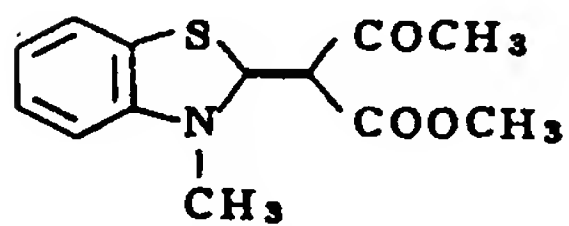
10.



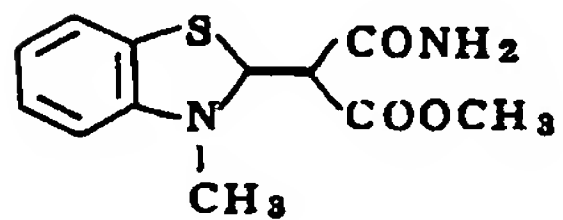
16.



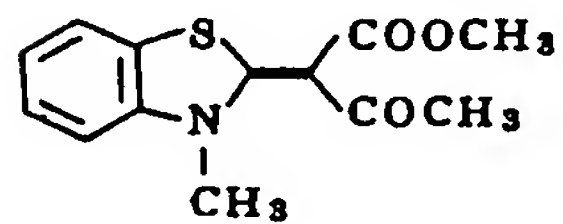
17.



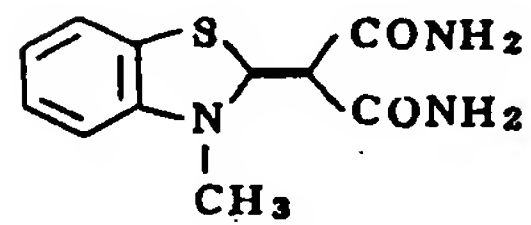
18.



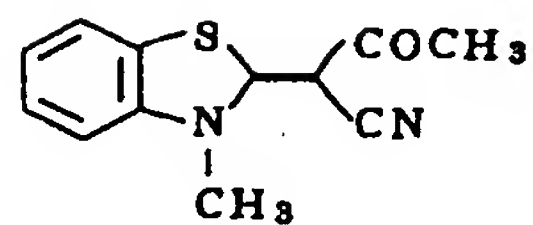
19.



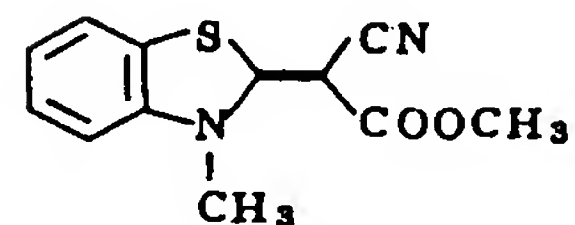
20.



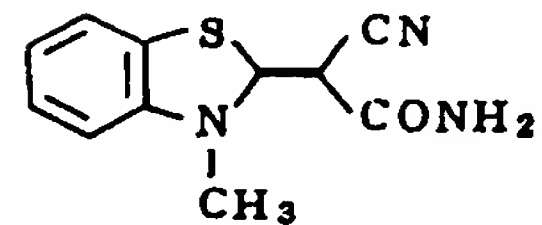
11.



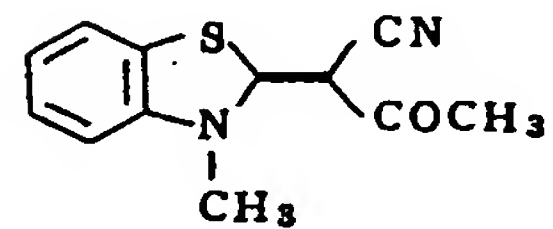
12.



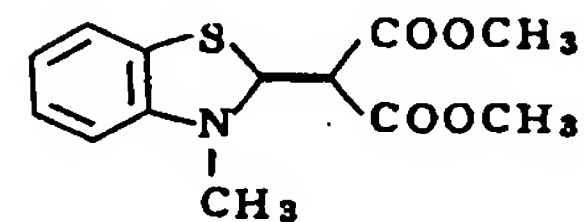
13.



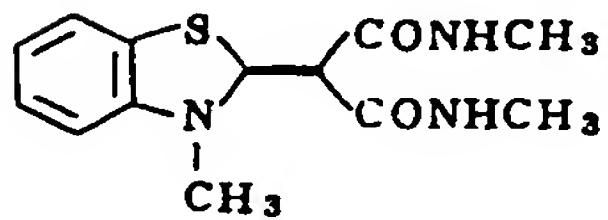
14.



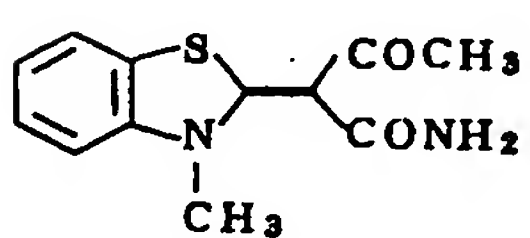
15.



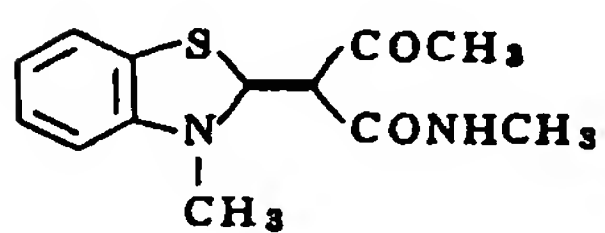
21.



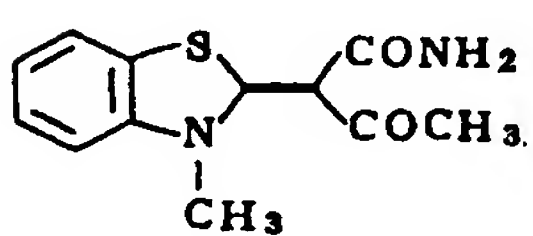
22.



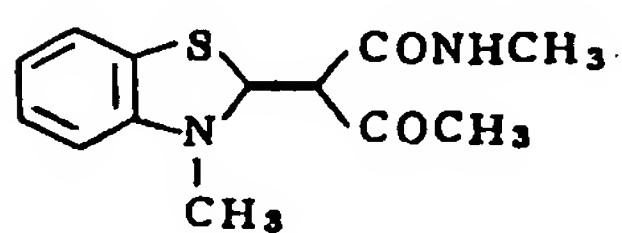
23.



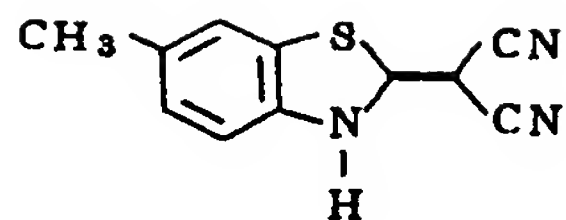
24.



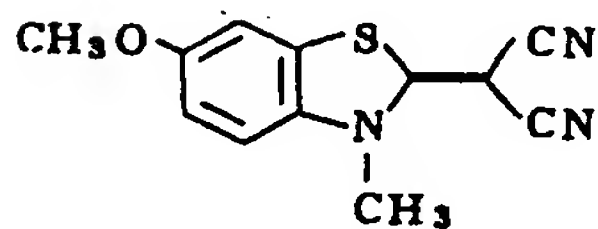
25.



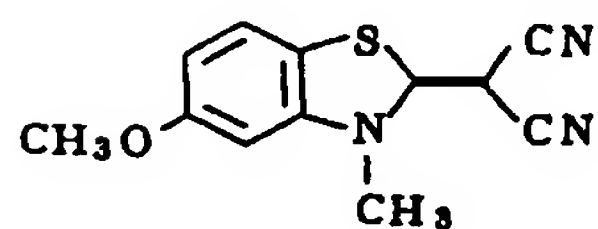
26.



27.



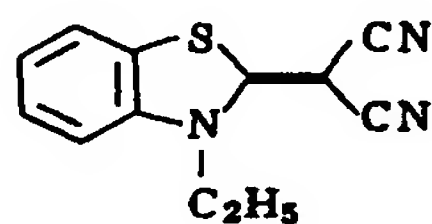
28.



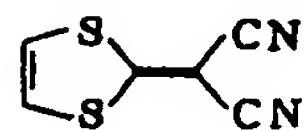
29.



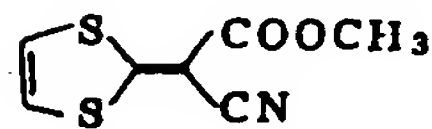
30.



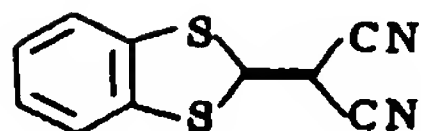
36.



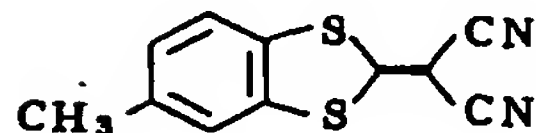
37.



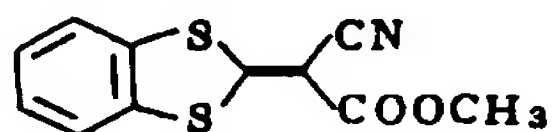
38.



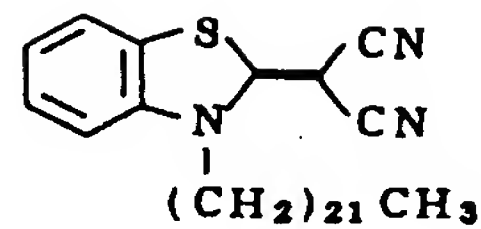
39.



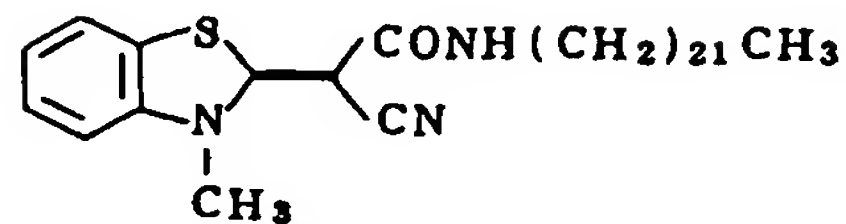
40.



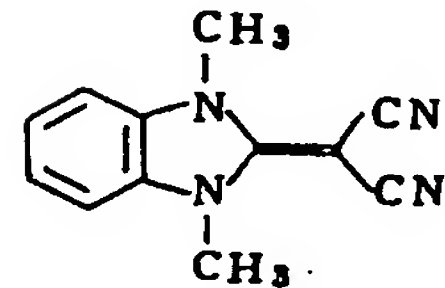
31.



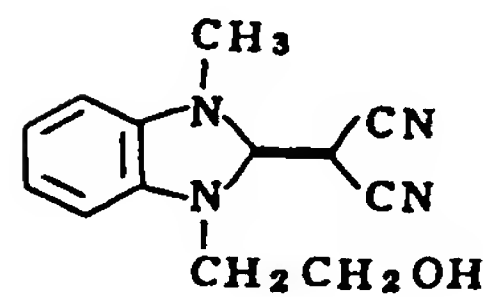
32.



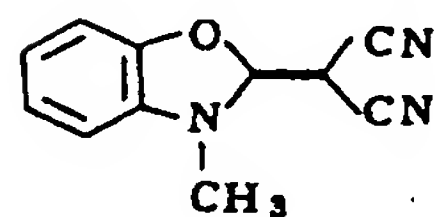
33.



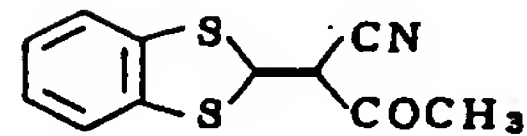
34.



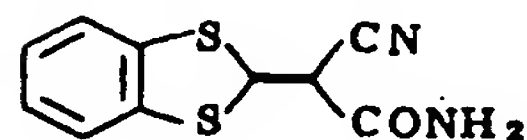
35.



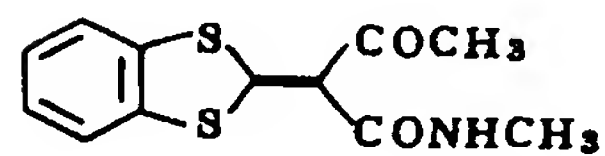
41.



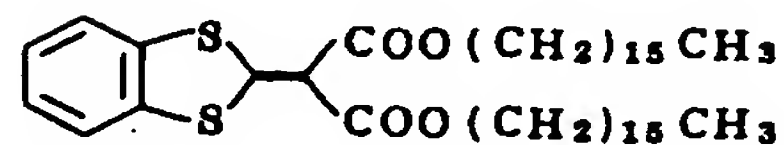
42.



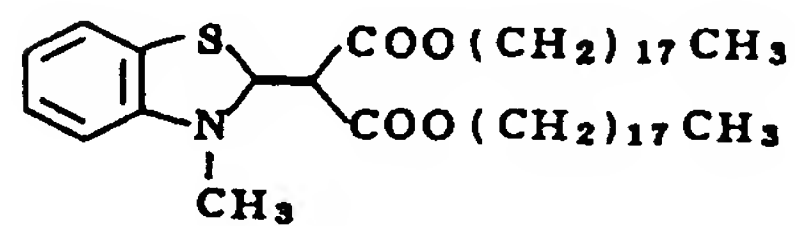
43.



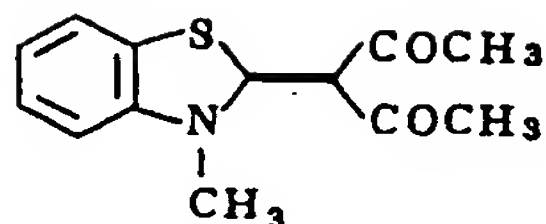
44.



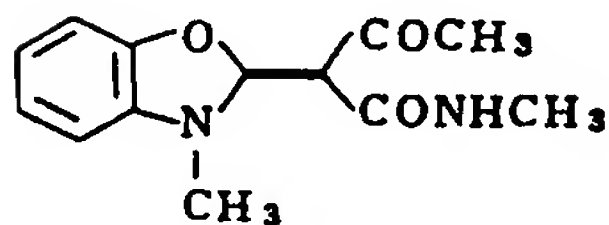
45.



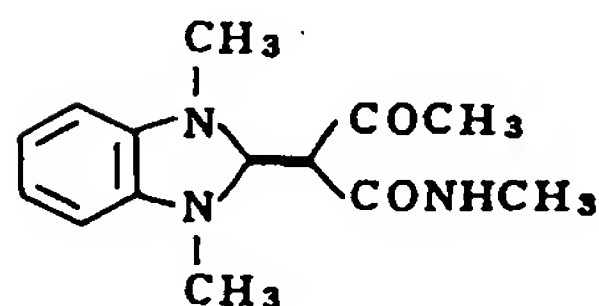
46.



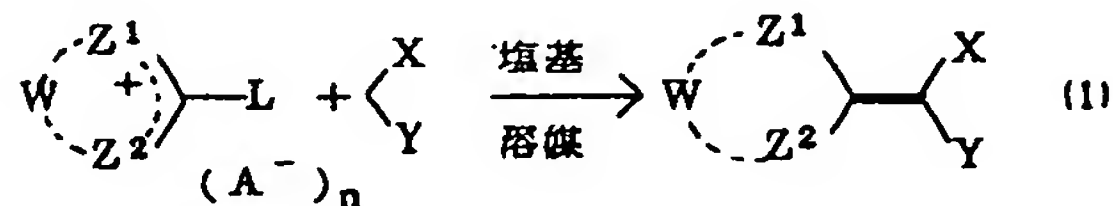
47.



48.



これらの化合物は例えば下記反応式(1)に従つて容易に合成することができる。



Lは一般に有機合成化学で用いられる離脱基を表わし、例えばジェリー・マーチ(Jerry March)著「アドバンスド オーガニック ケミストリー：リアクション、メカニズム、アンドストラクチャー(Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure)」(マックグロウ・ヒル コウガクシヤ McGraw-hill Kogakusha 刊) / 1977年) p 265~452に記載されている離脱基を意味しており、具体的には、例えばハロゲン原子、アルキルチオ基を表わし、特にアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、カルボキシメチルチオ基、3-スルホプロピルチオ基、4-スルホブチルチオ基)が好ましい。

A⁻は酸アニオンを表わし、nは荷電を中和するのに必要な数を表わし、L中にアニオンが含まれる場合0である。

用いる塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン(DBU)のような有機塩基、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、カリウムヒドロキシド、水素化ナトリウム、水酸化ナトリウムのような無機塩基のいずれでもよい。溶媒としては、n-ヘキサンのような炭化水素、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタンのようなエーテル、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンのようなアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランのような含硫黄化合物、アセトニトリルのようなニトリル、酢酸エチルのようなエステルなどが用いられる。中でもアミド、含硫黄化合物、ニトリルが好ましい。また反応温度に-10℃ないし150℃、好ましくは20℃ないし100℃が望ましい。

以下に、代表的化合物の合成例を示す。

(合成例)

合成例1 化合物5の合成

3, 4-ジメチル-2-メチルチオチアゾリウム プロミド4. 89(0.02モル)およびマロニトリル1. 329(0.02モル)に30 mlのエタノールを加え、室温にて攪拌しながら、これに6 mlのトリエチルアミンを加えた。その後3時間室温にて攪拌を続けた後、反応混合物を100 mlの水に注ぎ、白色沈澱を採取した。これを風乾した後、活性炭を併用しアセトンより再結晶を行なった。

収量: 1. 89(収率50. 8%)

融点: 189~190℃

合成例2 化合物8の合成

合成例1において、3, 4-ジメチル-2-メチルチオチアゾリウム プロミド4. 89に替えて、3-(3-メチルベンゾチアゾリオ-2)-プロパンスルホナート6. 19(0.02モル)を用いて同様な反応を行なった後、N, N-ジメチルホルムアミドより再結晶を行なった。

収量：6.7g (収率63.0%)

融点：278°C

合成例3 化合物9の合成

合成例2において、マロノニトリルに替え、シアノ酢酸メチル2.0g (0.02モル)を用いて同様に反応を行ない、同様に再結晶を行なった。

収量：3.3g (収率67.3%)

融点：255~255.5°C

合成例4 化合物10の合成

合成例2において、マロノニトリルに替え、シアノアセトアミド2.0g (0.02モル)を用いて同様に反応を行ない、同様に再結晶を行なった。

収量：3.4g (収率73.6%)

融点：300°C以上

合成例5 化合物15の合成

合成例2において、マロノニトリルに替え、マロン酸ジメチル2.6g (0.02モル)を用いて同様に反応を行ない、イソプロパノールを用いて再結晶を行なった。

N-メチルアセト酢酸アミド6.5g水溶液3.5g (0.02モル)を用いて同様に反応および再結晶を行なった。

収量：3.6g (収率68.7%)

融点：227°C (分解)

合成例9 化合物46の合成

合成例5において、マロン酸ジメチルに替え、アセチルアセトン2.0g (0.02モル)を用いて同様に反応および再結晶を行なった。

収量：2.3g (収率46.6%)

融点：135~136°C

他の化合物についても、上述の例と同様に合成を行なうことが可能である。

後述の実施例より明らかなように、本発明の非線形光学材料は波長変換素子用の材料として特に有用なものである。しかしながら本発明の非線形光学材料の用途は波長変換素子に限られるものではなく、非線形光学効果を利用するものであればいかなる素子にも使用可能である。本発明の非線形光学材料が用いられうる素子の具体例として、

収量：2.8g (収率50.2%)

融点：214.5~215.5°C

合成例6 化合物17の合成

合成例5において、マロン酸ジメチルに替え、アセト酢酸メチル2.32g (0.02モル)を用いて同様に反応を行ない同様に再結晶を行なった。

収量：3.1g (収率58.9%)

融点：142~143°C

合成例7 化合物20の合成

合成例2において、マロノニトリルに替え、マロノアミド2.04g (0.02モル)を用い、又トリエチルアミンに替えDBU6gを用いて同様に反応を行ない、N,N-ジメチルホルムアミドとイソプロパノールの混合溶媒より再結晶を行なった。

収量：1.5g (収率30.1%)

融点：175~176°C

合成例8 化合物23の合成

合成例5において、マロン酸ジメチルに替え、

波長変換素子以外に、光双安定素子(光記憶素子、光パルス波形制御素子、光リミター、微分増幅素子、光トランジスター、A/D変換素子、光論理素子、光マルチバイブレーター、光フリップフロップ回路等)、光変調素子および位相共役光学素子等が挙げられる。

本発明の化合物は、例えば粉末の形、宿主格子(ポリマー、包接化合物、固溶体、液晶)中の分子の包有物の形、支持体上に沈積した薄層の形(ラングミアー・プロジェクト膜など)、単結晶の形、溶液の形等、種々の形で非線形光学材料として用いることができる。

また本発明の化合物をペンダントの形でポリマー、ポリジアセチレンなどに結合させて用いることもできる。

これらの方法について詳しくは前述のD.J. Williams編の著作などに記載されている。

(実施例)

次に、本発明を実施例に基づいて詳しく説明する。

実施例 /

吸収極大波長と吸収端との関係調べるために、エタノール溶液にて分光吸収特性を測定した。結果を表 / に示した。(なお、比較化合物 A ~ D は下記に示す。)

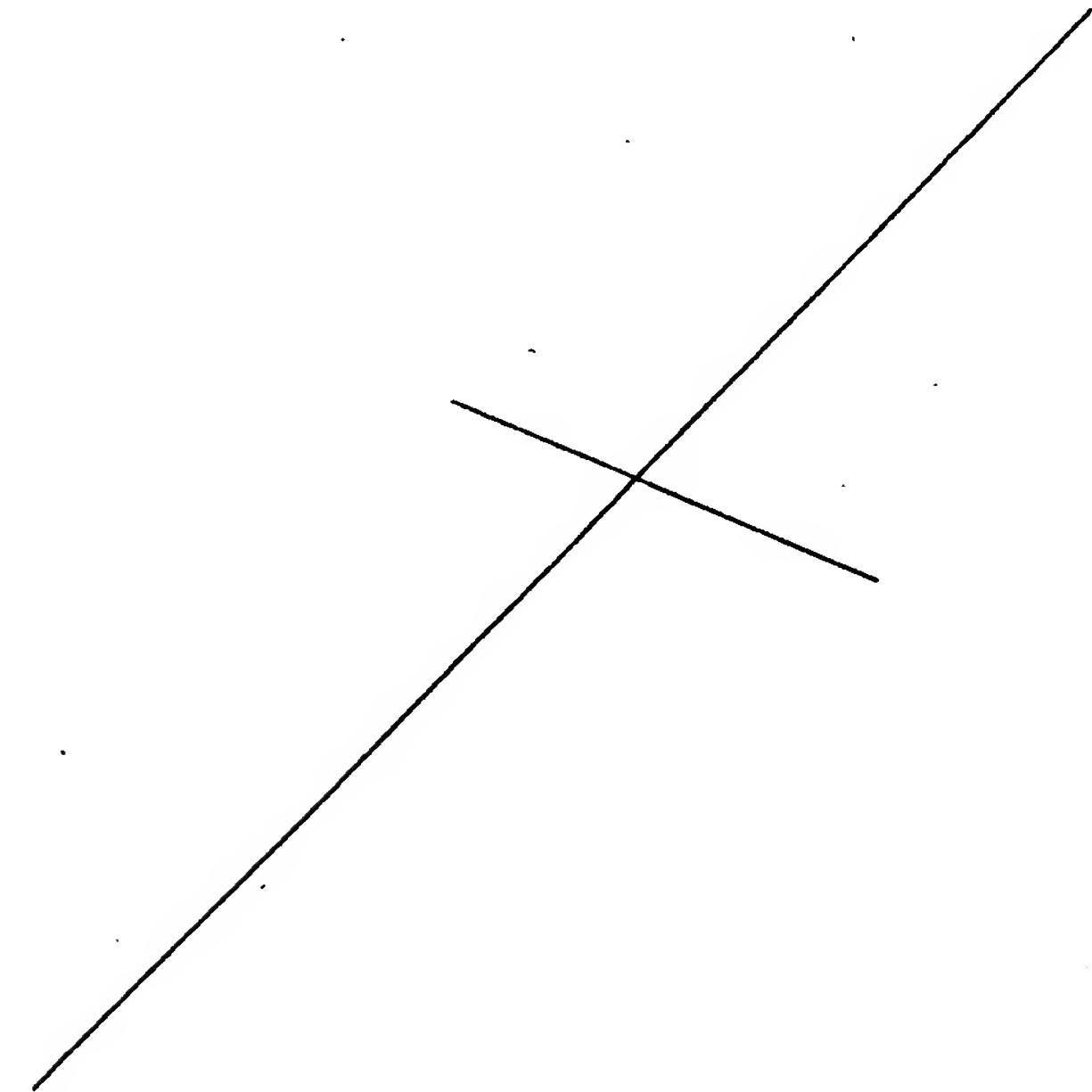


表 /

化 合 物	吸収極大波長 (nm)	吸収端 *1 (nm)	差 *2 (nm)
1 (本発明)	386	334	48
5 (,)	332	383	51
8 (,)	335	381	46
9 (,)	338	383	45
10 (,)	338	386	48
15 (,)	338	410	72
17 (,)	356	421	65
20 (,)	344	420	76
23 (,)	356	414	58
46 (,)	364	438	74
A (比較例)	267	388	121
B (,)	312	403	91
C (,)	285	390	105
D (,)	374	458	84

*1 4 x 10⁻⁴ mol/l のエタノール溶液における透過率 95% の波長

*2 吸収端と吸収極大波長との差

比較化合物

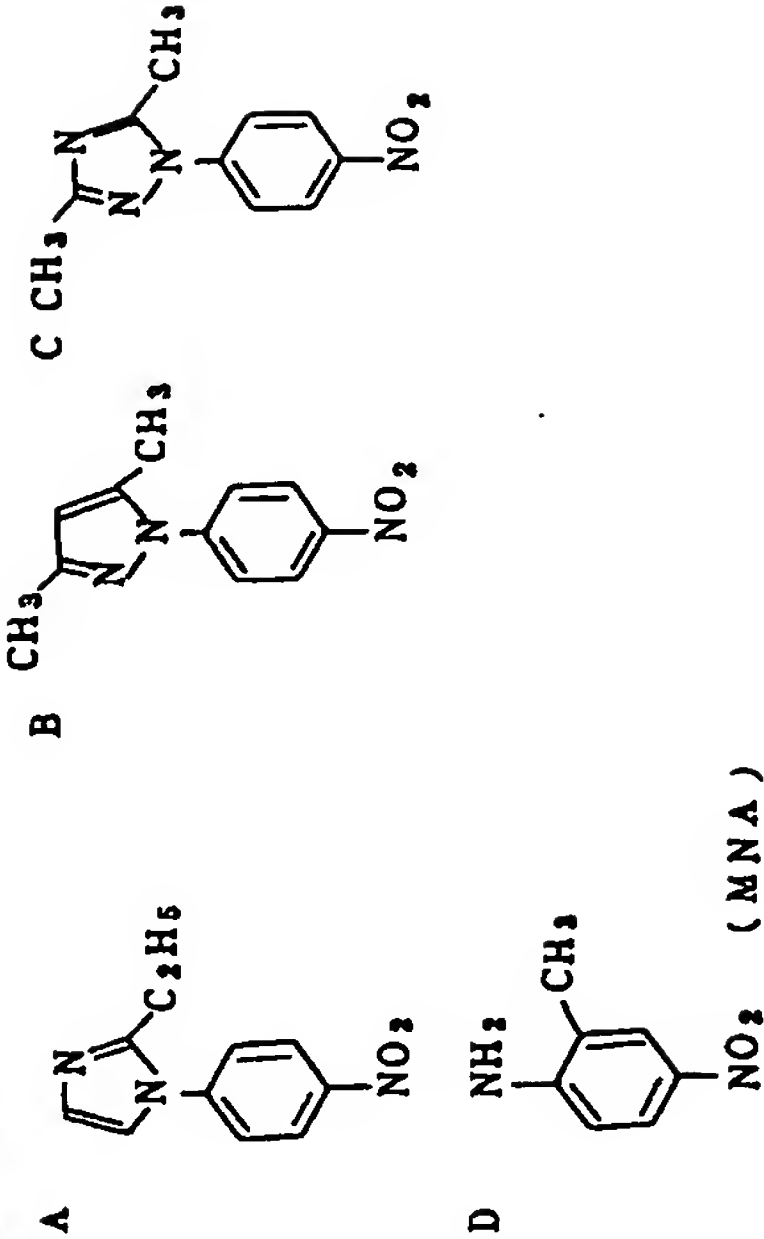


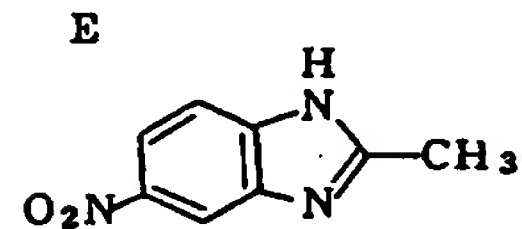
表1より明らかなように本発明の化合物は、特開昭62-210432号公報に具体的に記載されている化合物A、B、Cに較べて吸収極大波長と吸収端との差が小さく、しかし化合物Dに較べて十分な青色光透過性をも有しており、優れた材料といえる。

特にシアノ基を有する化合物1、5、8、9、10は青色光透過性が特に高い。

実施例2

分子状態での2次の非線形感受率(β)を求める方法としてdc-SHG法が知られている。梅垣らによる、第4回オプティックスとエレクトロニクス有機材料に関するシンポジウム講演要旨集、50頁に記載の方法に基づき、以下の測定を行なった。結果を表2に示す。(なお比較化合物A~Dは実施例1と同じものを用い、比較化合物Eは下記に示す。)

比較化合物



特開昭62-210430号公報に開示された化合物

表2から明らかな様に本発明の化合物は十分に大きな β を有しており、優れた材料といえる。またベンゾ縮環により大きくなることがわかる。

実施例3

第2高調波発生の測定をエー・ケー・クルツ(S.K.Kurtz)、ティー・ティー・ペリー(T.T.Perry)著、ジャーナル オブ アプライド フイズックス(J.Appl.Phys.) 39巻 3798頁(1968年刊)中に記載されている方法に準じて、本発明の化合物の粉末に対して行なった。

光源としてNd:YAGレーザー(20mWパルス)の1.064 μ 線を使用し、ガラスセル中に充填した粉末のサンプルに照射し、532nmの緑色光の発生を観測した。結果を表3に示す。

表2

化合物	$\beta/10^{-30} \text{esu}$	本発明との関係
2 (本発明)	9.6	本発明
8 ()	48.1	,
15 ()	35.5	,
19 ()	28.5	,
33 ()	65.2	,
35 ()	38.6	,
38 ()	24.3	,
A (比較例)	31.1	比較例
B ()	30.5	,
C ()	21.7	,
D ()	25.1	,
E ()	9.0	,

本発明の化合物についてはジメチルスルホキシド溶液とし、その濃度は1mol/lとした。

基本波はNd:YAGレーザー 1.064 μ とした。

表3

化合物	SHG効率	本発明との関係
10	発光が見られた	本発明
20	,	,
30	1.3	,
尿素	/	比較例

表3から明らかなように、本発明の化合物は反転対称性を有さない結晶構造をとることが可能であり、非線形光学材料として有用である。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社